©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Kenntniss des Allylharnstoffs.

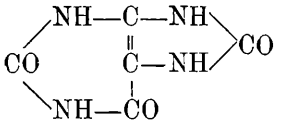
Von **Rudolf Andreasch.**

(I. Abhandlung.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Jänner 1884.)

Das Studium der mannigfaltigen Umsetzungsproducte der Harnsäure lässt dieselbe als ein Diureïd einer Säure mit drei Kohlenstoffatomen im Moleküle erscheinen; von den diese Ansicht zum Ausdruck bringenden Constitutionsformeln erscheint die von Medikus[1] aufgestellte



den Thatsachen am besten Rechnung zu tragen und auch den meisten Anklang gefunden zu haben. Wenn auch zur definitiven Begründung der durch obiges Schema ausgedrückten Constitution noch manche Frage zu lösen ist, so lässt sich doch heute schon mit einiger Sicherheit annehmen, dass eine wirkliche, d. h. für die Theorie nutzbringende Synthese der Harnsäure[2] ein Harnstoffderivat zum Ausgangspunkte nehmen muss, das eine ringförmige Kette mit drei untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen bildet, von welchen höchstens eines derselben und zwar ein mit

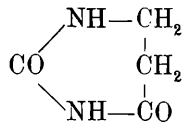
---

[1] Annal. Chem. Pharm. **175.** 24.

[2] Die von Horbaczewsky jüngst (Monatshefte f. Chemie. **3.** 796) als Synthese der Harnsäure bezeichnete Schmelzoperation gibt, ganz abgesehen von der minimalen Ausbeute, keinen Einblick in die Constitution dieser Verbindung.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

einem Stickstoffatome verbundenes als Carbonyl vorhanden sein darf. Ein solches als Hydantoïn der C_3-Reihe anzusprechendes Ureïd



wird sich vermuthlich aus der β-Amidopropionsäure gewinnen lassen; doch auch der bereits drei Kohlenstoffatome in der Seitenkette enthaltende Allylharnstoff schien umsomehr einer Untersuchung in dieser Richtung werth zu sein, als durch die ungesättigte Allylgruppe die Möglichkeit der Anlagerung von Brom gegeben war, und sich bei einem solchen Derivate durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein ringförmiger Zusammenschluss erwarten liess. Diese Idee lag der folgenden Untersuchung zu Grunde und wenn diese auch bisher zu keinen entscheidenden Resultaten führte, so wurden doch manche Beobachtungen gemacht, die hier mitgetheilt werden sollen.

Allylharnstoff.

Diese Verbindung stellten Cahours und Hofmann[1] im Jahre 1857 durch Einwirkung von Allylisocyanat auf Ammoniak dar und beschreiben sie als in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Später wurde derselbe Körper von Maly[2] bei der Zersetzung des Oxalylthiosinamins (Allylthioparabansäure) durch Silbernitrat erhalten.

Zur Darstellung in grösserer Menge schien die Umsetzung von Allylaminsulfat mit Kaliumpseudocyanat der geeignetste Weg zu sein.

Das Allylamin wurde nach der Methode von Hofmann[3] durch Erhitzen von Allylsenföl mit concentrirter Schwefelsäure

---

[1] Annal. Chem. Pharm. **102**. 299.

[2] Sitzungsber. der Wiener Akademie d. Wissensch. 1868. **57**, 583; Chem. Centralbl. 1869. 340.

[3] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. **1**, 182.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dargestellt. Wird nicht vollkommen reines Senföl genommen, so ist die nach dem Übersättigen des Reactionsgemisches mit Lauge durch Erhitzen übergetriebene Allylaminlösung durch ein äusserst unangenehm lauchartig riechendes Öl, das sich zum Theile in Tropfen am Boden der Vorlage abscheidet und das Destillat milchig trübt, verunreinigt. Durch Ausäthern der mit Schwefelsäure neutralisirten und eingeengten Lösung lässt sich zwar der grösste Theil dieser Verunreinigung entfernen, aber der unangenehme Geruch haftet selbst dem durch nochmaliges Austreiben mit Lauge gereinigten Allylamin hartnäckig an. Das bisher noch nicht beschriebene Allylaminsulfat[1] hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösung als ein Syrup, der beim Erkalten zu einer fettig anzufühlenden Masse erstarrt, die erst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure zu einem undeutlich krystallinischen Kuchen erhärtet.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und so hygroskopisch, dass es, an die Luft gebracht, schon nach wenigen Minuten oberflächlich feucht wird.

Analyse. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

0·416 Grm. der Verbindung gaben nach dem Fällen mit Chlorbaryum 0·4547 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·19125 Grm. SO_4H_2.

Berechnet für $(C_3H_5NH_2)_2\,H_2SO_4$	Gefunden
46·23% SO_4H_2	45·97%.

Eine andere Probe wurde mit etwas Salzsäure und Platinchlorid am Wasserbade eingedunstet; beim Erkalten krystallisirte das Platindoppelsalz in dünnen orangegelben Blättchen, welche zu kugeligen Drusen vereinigt waren, aus.

0·301 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0·114 Grm. Platin.

---

[1] Nur C. Oeser (Ann. Chem. Pharm. **134**, 11) erwähnt in seiner Abhandlung über Allylamin, dass das neutrale Sulfat luftbeständige, federartige Krystallaggregate bilde; doch fehlen analytische Daten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berechnet für $(C_3H_5NH_3)_2PtCl_6$	Gefunden
37·57%	37·87%

Durch langsames Eindampfen der gemischten Lösungen von Allylaminsulfat und etwas mehr als der theoretischen Menge von Kaliumpseudocyanat, Ausziehen der trockenen Salzmasse mit Alkohol und Abdampfen erhält man den Allylharnstoff zunächst in Gestalt eines meist gelblich gefärbten Syrups, der beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse, aus concentrisch ausstrahlenden, dünnen und verfilzten Nadeln bestehend, erstarrt. Der durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigte Körper ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nahezu unlöslich aber in Chloroform und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 85° C. Zum Vergleiche wurde auch Allylharnstoff aus Allylisocyanat und Ammoniak dargestellt und dabei ein in allen Eigenschaften übereinstimmendes Product erhalten.

Allylharnstoffnitrat. Trägt man Allylharnstoff in starke ausgekochte Salpetersäure ein und lässt die Lösung in einem Ätzkalkexsiccator stehen, so krystallisirt das Nitrat oft schon nach Kurzem in schönen, zu sternförmigen Drusen vereinigten Nadeln aus, welche in Wasser sehr leicht und mit stark saurer Reaction löslich sind, sich aber schwer umkrystallisiren lassen, indem sie sich dabei unter Gasentwicklung zersetzen.

Zur Feststellung des Salpetersäuregehaltes durch Titration wurde die Verbindung gut abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

0·228 Grm. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 5·15 CC. einer Natronlauge, wovon 1 CC. = 17·136 Mgrm. HNO_3, entsprechend 88·25 Mgrm. Salpetersäure.

Berechnet für $C_4H_8N_2O.HNO_3$	Gefunden
38·65% HNO_3	38·71%.

Überführung von Thiosinamin in Allylharnstoff.

Obwohl die Ausbeute an Allylharnstoff nach dem mitgetheilten Verfahren eine befriedigende genannt werden kann,

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so ist doch die Darstellung des Allylamins und des cyansauren Kaliums eine umständliche und zeitraubende Operation und ich suchte desshalb nach einer Methode, die mir erlaubte, den Allylharnstoff direct aus dem Senföl respective aus dem daraus so leicht erhältlichen Thiosinamin durch Entschwefelung zu gewinnen. Quecksilber- oder Silberoxyd liess sich dabei nicht verwenden, denn, während die symmetrisch zweifach alkylirten Thioharnstoffe durch diese Oxyde leicht in die entsprechenden Harnstoffe umgewandelt werden, gelingt dies bei den einfach substituirten Thioharnstoffen, welche hiedurch in die betreffenden Cyanamide übergehen, bekanntlich nicht. Ich bewirkte desshalb die Umwandlung durch Erhitzen mit Silbernitrat, welches sich bei der Entschwefelung der Thioparabansäuren[1] gut bewährt hatte. Auch liegt eine Notiz von Hofmann[2] vor, nach welcher Phenylthioharnstoff durch Kochen mit Silbernitrat in Phenylcarbamid übergeführt wird; es scheint somit diese Reaction wohl allgemeiner Anwendung fähig zu sein.

Mischt man äquivalente Mengen von Thiosinamin (1 Theil) und Silbernitrat (3 Theile) in nicht zu verdünnter Lösung, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei, der sich unter dem Mikroskop als ein dichtes Haufwerk langer, innig verfilzter Nadeln zu erkennen gibt; diese Verbindung wurde bereits von Loewig und Weidmann[3] beschrieben, und für sie die Zusammensetzung $C_4H_8N_2S.AgNO_3$ ermittelt. Schon in der Kälte, noch leichter aber am Wasserbade tritt Schwärzung durch die Bildung von Schwefelsilber ein, wobei die Flüssigkeit zugleich stark saure Reaction durch das Freiwerden von Salpetersäure annimmt; doch gelingt es nicht, die Entschwefelung auf diese Weise zu Ende zu führen, da die Silberverbindung in Gegenwart von mehr freier Salpetersäure beständiger zu sein scheint.

Auch macht sich die entstehende Salpetersäure dadurch unangenehm geltend, dass sie bei stärkerer Erwärmung der Flüssigkeit den gebildeten Allylharnstoff unter Gasentwicklung

---

[1] Monatshefte f. Chemie **2**. 276.

[2] Jahresber. f. Chemie 1858, 350.

[3] Berzelius' Jahresber. **21**, 360, auch Gmelin's Handbuch 4. Aufl. **5**, 227.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zersetzt. Desshalb wird der Masse von Zeit zu Zeit zur Abstumpfung der Säure Barytwasser zugesetzt, doch so, dass die Reaction noch stets sauer bleibt. Sobald eine abfiltrirte Probe weder beim Erkalten die verfilzten Nadeln der Silberverbindung abscheidet, noch sich auf Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat schwärzt, fällt man etwa noch gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und dampft nach Neutralisation mit Barytwasser oder Baryumcarbonat ein. Den nach der Gleichung:

$$C_4H_8N_2S + 2AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + C_4H_8N_2O + 2HNO_3$$

entstandenen Allylharnstoff entzieht man der trockenen Salzmasse durch Behandlung mit starkem Alkohol und erhält ihn nach dem Abdestilliren des Alkohols meist schon nahezu rein.

0·233 Grm. umkrystallisirter und im Vacuum getrockneter Substanz neutralisirten, mit Natronkalk verbrannt, 17 CC. Säure à CC. 3·81 Mgrm. N entsprechend.

Berechnet für $C_4H_8N_2O$	Gefunden
28·00%	27·78% N.

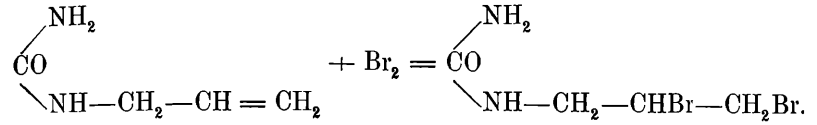
Die Ausbeute betrug in einem quantitativ durchgeführten Versuche etwa 80% vom angewandten Thiosinamin, während sich nach der Theorie 86·22% ergeben sollten.

Der zu den unten beschriebenen Versuchen verbrauchte Allylharnstoff wurde theils aus Allylamin, theils nach diesem Verfahren dargestellt.

Einwirkung von Brom auf den Allylharnstoff; Dibrompropylharnstoff.

Der Allylharnstoff nimmt bei der Behandlung mit Brom in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit grosser Leichtigkeit ein Molekül davon auf; der Grund hiefür ist wohl in der ungesättigten Allylgruppe zu suchen, so dass man die entstehende Verbindung als Dibrompropylharnstoff anzusehen berechtigt ist:

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



Die Addition erfolgt so glatt und rasch, dass man eine wässerige Allylharnstofflösung mit Bromwasser titriren kann, da sich der Moment der Sättigung leicht an der auftretenden Gelbfärbung erkennen lässt.

0·166 Grm. Allylharnstoff wurden in wässeriger Lösung so lange mit Bromwasser, wovon 1 CC. = 1·69 Mgrm. Brom enthielt, versetzt, bis die gelbe Farbe des letzteren beim Umschütteln nicht mehr verschwand und Jodkaliumpapier freies Brom anzeigte; dazu waren 157·5 CC. = 266·175 Mgrm. Brom nöthig, gegenüber den berechneten 265·6 Mgrm.

Auf 100 Theile Allylharnstoff:

Berechnet	Gefunden
160 % Br	160·3 % Br.

Um sich die entstehende Verbindung in fester Form und in grösserer Menge zu verschaffen, lässt man in eine ziemlich concentrirte, wässerige Allylharnstofflösung langsam und unter stetem Umschütteln Brom aus einer Bürette eintropfen; jeder Tropfen verschwindet sofort unter bemerklicher Erwärmung der Flüssigkeit, so dass es nothwendig ist, von Zeit zu Zeit unter einem Wasserstrahle zu kühlen, um zu starke Erhitzung der Lösung, welche secundäre Processe veranlasst, hintanzuhalten. Ist die angewandte Harnstofflösung farblos, so lässt sich der Endpunkt, wo die einem Moleküle entsprechende Menge Brom zugesetzt wurde, genau an der bleibenden Gelbfärbung erkennen; ist dies nicht der Fall, so prüft man zeitweise mit Jodkaliumpapier. Ein grösserer Überschuss von Brom ist thunlichst zu vermeiden, wie es überhaupt angezeigt erscheint, mit nicht zu grossen Mengen, höchstens 10—15 Grammen, zu arbeiten. Schon gegen das Ende des Processes beginnt die Ausscheidung der neuen Verbindung, beim vollständigen Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem dünnen Krystallbrei, den man mittelst der Wasserluftpumpe ab- und trocken saugt. Das Allylharnstoffbromid stellt so ein blendend weisses, krystallinisches Pulver dar, welches man zur weiteren Reinigung aus möglichst wenig

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

warmem, aber nicht kochenden Wasser umkrystallisirt. Stärkeres Erhitzen der Lösung sowie längeres Verweilen am Wasserbade ist zu vermeiden, weil dadurch die weiter unten zu besprechende Umsetzung herbeigeführt wird. Die Verbindung bildet zu Drusen vereinigte, dünne Blättchen oder flache Nadeln, die in kaltem Wasser sowie Chloroform schwer, in Äther unlöslich sind, aber leicht von warmen Wasser oder von Alkohol aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°; darüber hinaus erhitzt, tritt Zersetzung unter Verkohlung ein. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Silbernitrat in der Kälte keinen Niederschlag, der Körper enthält also nur gebundenes Brom.

Eine Brombestimmung lieferte den für einen Dibrompropylharnstoff erforderlichen Werth.

0·439 Grm. im Vacuum getrockneter Verbindung gaben, mit Ätzkalk geglüht, 0·6245 Grm. AgBr und 3·7 Mgrm. Ag, entsprechend 0·2685 Grm. Brom.

Berechnet für $C_4H_8N_2OBr_2$	Gefunden
61·54% Br	61·14% Br.

Umsetzung des Dibrompropylharnstoffes beim Erwärmen mit Wasser.

Wie erwähnt, erleidet das Allylharnstoffbromid bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung eine Veränderung, die theilweise schon beim Umkrystallisiren stattfindet, indem man stets nur einen Theil der angewandten Verbindung wieder erhält, während der Rest als leicht löslicher Körper in der Mutterlauge verbleibt.

Vollständig ist die Umwandlung, wenn man das Bromid mit der mehrfachen Wassermenge übergiesst und langsam am Wasserbade einengt; dabei erhält man beim Erkalten gar keine Abscheidung des schwer löslichen Bromides mehr, sondern die Flüssigkeit erstarrt bei genügender Concentration zu einer Krystallmasse, welche aus kleinen zu Rosetten angeordneten Nadeln besteht und von einer dicken syrupösen Mutterlauge durchsetzt ist. Durch Absaugen und Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man das Umsetzungsproduct rein. Es ist selbst-

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

verständlich, dass man, wenn es sich um die Gewinnung dieser Verbindung handelt, gar nicht nöthig hat, das Allylharnstoffbromid erst rein darzustellen, sondern man versetzt die Allylharnstofflösung nach und nach mit der erforderlichen Menge von Brom, verdünnt mit etwas Wasser und dampft am Wasserbade ein.

Der neue Körper besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; beim Erkalten seiner heissen Lösung bildet er prächtige, aus wasserklaren, stark glänzenden Nadeln zusammengesetzte Krystalldrusen, bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure dagegen erhält man gut ausgebildete, oft 1—2 Ctm. lange, isolirte Krystalle; dieselben sind nach einer vorläufigen Untersuchung des Herrn Professor J. Rumpf rhombisch, von säulenförmigem Habitus, mit häufig an den Enden der Säule hemimorph erscheinender Ausbildung der Pyramide oder eines Macrodomas.

Wasser und Alkohol lösen den Körper besonders in der Wärme sehr leicht auf; in Äther und Chloroform ist er unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 158° C. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Bromsilber, und zwar wird dadurch, wie aus den nachfolgenden analytischen Daten zu ersehen ist, nur die Hälfte des in der Verbindung vorhandenen Broms gefällt; die Substanz charakterisirt sich demnach als das bromwasserstoffsaure Salz einer bromhältigen Base.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

I. 0·3045 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0·214 Grm. Bromsilber und 0·0037 Grm. Silber = 30.80% Br; das Filtrat davon, mit Schwefelwasserstoff entsilbert, mit Soda neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen, gab nochmals 0·215 Grm. Bromsilber und 0·0022 Grm. Silber = 30·58% Br; zusammen 61·38% Brom.

II. 0·340 Grm. Substanz lieferten, im Schiffchen mit Bleioxyd gemischt, und im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Silber verbrannt, 0·236 Grm. CO_2 und 0·1025 Grm. H_2O.

III. 0·46225 Grm. Substanz neutralisirten, mit Natronkalk verbrannt, 12·8 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 48·768 Mgrm. N.

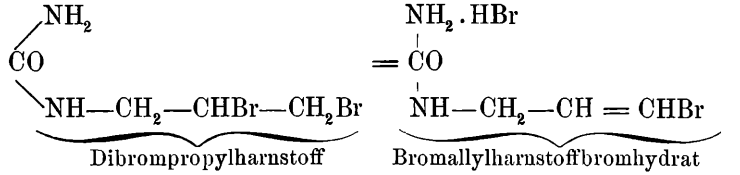
IV. 0·244 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·345 Grm. Bromsilber und 4·02 Mgrm. Silber, entsprechend 0·14978 Grm. Brom.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Werthe führen zur Formel $C_4H_8Br_2N_2O$, welche verlangt:

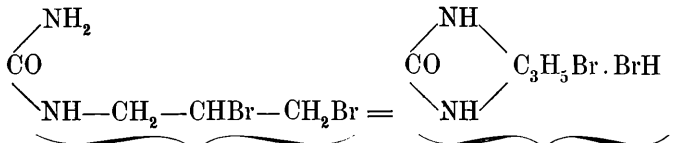
	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C_4	48	18·46	—	18·92	—	—
H_8	8	3·06	—	3·35	—	—
Br_2 . .	.160	61·54	61·38	—	—	61·35
N_2	28	10·77	—	—	10·55	—
O	16	6·15	—	—	—	—
	Mol. = 260	100·00				

Es zeigt sich also, dass das vorliegende Umsetzungsproduct dieselbe empirische Zusammensetzung wie der Dibrompropylharnstoff, aus welchem es entstanden ist, besitzt, somit kann bei seiner Bildung nur eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden haben. Für eine solche ergeben sich mehrere Möglichkeiten, welche durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden sollen:



Dibrompropylharnstoff — Bromallylharnstoffbromhydrat

oder:



Dibrompropylharnstoff — Brompropylenharnstoffbromhydrat.

Ob dem Körper wirklich eine solche Constitution zukommt, oder ob die Reaction in complicirterer Weise verlaufen ist, konnte nicht entschieden werden; doch möchte ich mich vorläufig für die zweite Formel erklären. Jedenfalls bleibt die neutrale Reaction des Salzes auffallend, und es würde wohl ein alleinstehender Fall sein, dass ein Harnstoffderivat von obiger Constitution eine ausgesprochene Basis wäre.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Chlorhydrat des Brompropylenharnstoffes.

Digerirt man die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit überschüssigem, frisch gefällten Chlorsilber, so färbt sich dieses gelb, indem es in Bromsilber übergeht, während im Filtrate das Chlorhydrat der noch bromhältigen Base enthalten ist. In einem Versuche wurde diese Umsetzung quantitativ verfolgt und dabei nach der von Kraut[1] und Maly[2] in ähnlichen Fällen benützten Methode[3] verfahren.

0·300 Grm. Bromhydrat, mit dem Chlorsilber aus 0·425 Grm. Silber einige Zeit digerirt, ergaben 0·616 Grm. eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber entgegen den berechneten 0·5647 Grm. Chlorsilbers, somit eine Gewichtszunahme desselben von 0·0513 Grm., woraus sich der Gehalt des Bromhydrates an Bromwasserstoffsäure zu 31·12% berechnet.

Berechnet für $C_4H_7BrN_2O.HBr$	Gefunden
31·15% BrH	31·12% BrH.

Beim Eindampfen des Filtrates von Bromsilber erhält man das salzsaure Salz zunächst in Gestalt eines Syrups, der beim Erkalten und besonders beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer weissen, seidenglänzenden Krystallmasse erstarrt, die aus dünnen Nadeln besteht, welche von einigen wenigen Punkten aus concentrisch auslaufen und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143° C.

0·348 Grm. der abgepressten und bei 100° getrockneten Verbindung ergaben beim Fällen mit Silbernitrat 0·2305 Grm. Chlorsilber und 0·0022 Grm. Silber.

Berechnet für $C_4H_7BrN_2O.HCl$	Gefunden
16·93% HCl	16·92% HCl.

Platindoppelsalz. Lässt man in eine concentrirte und schwach erwärmte, alkoholische Lösung des Chlorhydrates eine ebensolche von Platinchlorid fliessen, so beginnt sofort die Aus-

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. **4**, 167.

[2] Daselbst. **5**, 68.

[3] Fersenius, Quantitative Analyse II, 95.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

scheidung eines Platinsalzes in Form kleiner Schüppchen, welche bei Anwendung von grösseren Mengen und langsamem Erkalten mehrere Millimeter Grösse erreichen; abfiltrirt und mit Äther gewaschen, stellt es Blättchen von hell orangegelber Farbe dar, welche in Wasser und verdünntem Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich sind und sich daraus umkrystallisiren lassen. Absoluter Alkohol und Äther lösen die Verbindung nicht. Auch das Bromhydrat gibt beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid dasselbe Platindoppelsalz und nicht etwa ein Chlorobromid; doch lieferten mit solchen Präparaten ausgeführte Platinbestimmungen meist einen etwas niedrigeren Platingehalt, welche auf eine Beimengung von Chlorobromid schliessen lassen.

I. 0·307 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben, im Schiffchen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Silber verbrannt, 0·1435 Grm. CO_2 und 0·0615 Grm. H_2O.

II. 0·256 Grm. Substanz, mit Ätzkalk und Soda geglüht, lieferten 0·4035 Grm. eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber und 0·0037 Grm. Ag, was, in dem Verhältniss von 1 Atom Brom auf 3 Atome Chlor getheilt, 20·41% Br und 27·32% Cl ergibt.

III. 0·2875 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0·073 Grm. Pt.

IV. 0·193 Grm. Substanz hinterliessen 0·0495 Grm. Pt.

V. 0·401 Grm. Substanz hinterliessen 0·102 Grm. Pt.

VI. 0.336 Grm. Substanz aus Bromhydrat gaben beim Glühen 0·097 Grm. Pt.

VII. 0·423 Grm. Substanz derselben Darstellung ergaben 0·107 Grm. Pt.

Die Formel $(C_4H_8BrN_2O)_2PtCl_6$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C_8	96	12·46	12·75	—	—	—	—	—	—
H_{16}	16	2·08	2·22	—	—	—	—	—	—
Br_2	160	20·77	—	20·41	—	—	—	—	—
N_4	56	7·27	—	—	—	—	—	—	—
O_2	32	4·15	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197·4	25·62	—	—	25·39	25·60	25·44	25·19	25·30
Cl_6	213	27·65	—	27·32	—	—	—	—	—
Mol.	770·4	100·00							

Brompropylenharnstoff. Behandelt man das Bromhydrat mit der berechneten Menge von Silberoxyd, so verwandelt

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sich letzteres in Bromsilber, während das stark alkalisch reagirende Filtrat beim Eindampfen am Wasserbade die freie Basis in Gestalt kleiner, rundlicher Körner oder kurzer, weisser Nadeln liefert. Da sie in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so kann man sie noch bequemer in der Weise darstellen, dass man eine concentrirte warme Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit der berechneten Menge Ätzkali, ebenfalls in wenig warmem Wasser gelöst, zusammenbringt. Alsobald beginnt die Ausscheidung von halbcentimeterlangen, seidenglänzenden Nadeln, deren Menge sich bei vollständigem Erkalten noch bedeutend vermehrt. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit wenig kaltem Wasser ist die Substanz, die wir unserer Ansicht gemäss als Brompropylenharnstoff bezeichnen müssen, vollkommen rein. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

I. 0·2745 Grm. Substanz, im Schiffchen mit vorgelegtem Silber verbrannt, gaben 0·270 Grm. CO_2 und 0·102 Grm. H_2O.

II. 0·321 Grm. Substanz gaben 45 CC. N bei 20° C. und 731·3 Mm. b.

III. 0·250 Grm. Substanz, mit Soda und Ätzkalk geglüht, gaben 0·2525 Grm. Bromsilber und 0·0052 Grm. Silber.

Diese Werthe stimmen zu der erwarteten Formel $C_4H_7BrN_2O$ wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	26·82	26·83
H_7	7	3·91	4·12
Br	80	44·69	44·67
N_2	28	15·64	15·79
O	16	8·94	8·59
Mol..	.179	100·00	100·00

Die freie Basis ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit stark alkalischer Reaction löslich; Alkohol sowie siedendes Chloroform oder Benzol nehmen sie ebenfalls auf, beim Erkalten fällt sie in langen Nadeln wieder aus; in Äther ist sie unlöslich. Von Säuren wird sie leicht aufgenommen, indem sie mit diesen neutral reagirende Salze bildet; so hinterbleibt das Sulfat, als in Wasser und Alkohol leicht lösliche, schwer

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

krystallisirende Masse beim Abdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Lösung der freien Base. Wird dieselbe in wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst, eingeengt und krystallisiren gelassen, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle, welche in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Bromhydrat übereinstimmen. Der Brompropylenharnstoff schmilzt bei 120° C. die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sowohl im Ammoniak wie in Salpetersäure löslich ist; aus Sublimatlösung wird ein schwerer, flockiger Niederschlag gefällt.

Versuche, dem Körper das gebundene Brom zu entziehen, blieben erfolglos: Zinn und Salzsäure wirken nicht ein, Natriumamalgam reducirt zwar, doch liessen sich keine fassbaren Producte erhalten. In ähnlicher Weise verlief die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, die Spaltung durch Alkalien, sowie auch mit der freien Base und deren Salzen ausgeführte Oxydationsversuche; es bleibt somit die endgiltige Entscheidung über die Constitution der Verbindung weiteren Versuchen vorbehalten.